第29卷 第7期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 7
2015 年 7 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH July 2015

# SA/PAM/GO纳米复合水凝胶的制备和性能*

刘翠云[1,2] 高喜平[1,2] 刘 捷[1] 汤克勇[1] 陆 昶[2] 张玉清[2]

1. 郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450052
2. 河南科技大学化工与制药学院 洛阳 471003

**摘 要** 用原位聚合法制备海藻酸钠(SA)/聚丙烯酰胺(PAM)/氧化石墨烯(GO)纳米复合水凝胶, 用X射线衍射、原子力显微镜、红外光谱、热失重、扫描电镜等手段对GO及复合水凝胶的结构与性能进行表征, 研究了GO含量对材料的结构、机械性能及溶胀性能的影响。结果表明:在聚合物体系中均匀分散的GO片层提高了分子之间的相互作用, 并参与形成凝胶网络, 显著提高了材料的强度与韧性。与纯SA/PAM凝胶相比, 拉伸强度和断裂伸长率提高了近200%, 压缩强度从2.95 MPa提高到4.3 MPa, 而溶胀率随着GO量的增加呈先上升后下降的趋势, 随着SA含量的增加呈上升趋势。

**关键词** 复合材料, 海藻酸钠, 聚丙烯酰胺, 氧化石墨烯, 水凝胶, 力学性能

**分类号** TB332 文章编号 1005-3093(2015)07-0517-06

# Preparation and Properties of Sodium Alginate/ Polyacrylamide/Graphene Oxide Nanocomposite Hydrogels

LIU Cuiyun[1,2] GAO Xiping[1,2] LIU Jie[1] TANG Keyong[1**] LU Chang[2] ZHANG Yuqing[2]

*1. College of Materials and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*

*2. School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China*

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 50973097 and 21076199.

Manuscript received August 21, 2014; in revised form December 30, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0371)67763216, E-mail: kytang@zzu.edu.cn

**ABSTRACT** Nanocomposite hydrogels of sodium alginate (SA) / polyacrylamide (PAM)/ graphene oxide (GO) were prepared by *in situ* polymerization.The structure and properties of hydrogels were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscope (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and thermogravimetric analysis (TG). The effect of GO content on the chemical structure, mechanical and swelling properties of the hydrogels was investigated. The results show that the well exfoliated GO flakes could be uniformly dispersed in the polymer matrix, therewith the intermolecular interactions between the components might be enhanced and parts of PAM macromolecules chains were probably grafted onto the GO nanosheets, which in turn changed the microstructure of the hydrogels and resulted in significant enhancement of mechanical properties of the composite hydrogels. As a result, in comparison with the two hydrogeles of pure SA and pure PAM, the prepared composite hydrogels exhibited both of higher tensile strength and breaking elongation up to 200%, as well as a higher compressive strength up to 156%. The swelling capacity of the composite hydrogels increased and then declined with the increasing GO content, while increased with the increasing SA content.

**KEY WORDS** composites, sodium alginate, polyacrylamide, graphene oxide, hydrogel, mechanical property

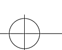
水凝胶是一种通过共价键、氢键或范德华力等作用相互交联形成具有三维网络结构、在水中能够溶胀并保持大量水分而又不能溶解的交联聚合物[1]。根据其对外界环境刺激的响应, 水凝胶分为传统水凝胶和智能水凝胶。智能水凝胶是指能对外界环境刺激(如温度、pH、电场、磁场等)做出有效响应的软物质材料, 已广泛应用于生物医药工程、农业、环境保护等领域[2-4]。但是智能水凝胶的机械强度和韧性较低, 单纯提高交联度使凝胶网络弹性下降, 脆性上

* 国家自然科学基金50973097, 21076199资助项目。

2014年8月21日收到初稿; 2014年12月30日收到修改稿。

本文联系人: 汤克勇, 教授





升, 力学强度提高的程度有限, 这限制了智能水凝胶的应用。因此用各种物理或化学方法制备综合性能优异尤其是机械性能优异的水凝胶, 在软物质的研究与应用方面有极其重要的意义[5, 6]。

制备有机无机纳米复合水凝胶是提高水凝胶力学性能的一种重要手段, 使用的纳米材料可以是粘土, 碳纳米管, 二氧化硅等。石墨烯是一种新兴的明星纳米材料, 其独特的结构及性能可显著提高复合材料的机械性能与热稳定性[7, 8]。氧化石墨烯是石墨烯的一种重要衍生物, 其表面有大量的羟基、环氧基及羧基, 在水溶液和极性溶剂中有良好的分散性, 可与亲水性聚合物形成纳米复合水凝胶材料。GO的亲水性基团增强了GO与基体材料间的界面相互作用, 具有良好的相容性, 能显著改善材料的力学性能[9, 10]。如ZHANG等[11]将GO引入PVA水凝胶网络中, 在水凝胶中分散均匀的GO使力学性能有了很大提高。Shen等[12]研究发现, GO能提高PAA/GO复合水凝胶的机械性能及热性能。

海藻酸钠是一种由(1, 4)-*β*-D-甘露糖醛酸(M)和(1, 4)-*α*-L-古罗糖醛酸(G)两种结构单元不规则连接而成的线型天然高分子。海藻酸钠可通过离子交联[13]、接枝共聚[14]、与合成高分子及无机纳米材料复合[15]制备pH敏感水凝胶。这种水凝胶具有生物相容性好、可生物降解、安全无毒、价格低廉等优点。Li等[16]制备了SA/PNIAM/GO温度/pH双敏感水凝胶, GO的引入提高了水凝胶的力学性能。SA可提高水凝胶的pH响应性, 但是还鲜见用GO对SA/PAM复合水凝胶体系进行增强增韧改性的报道。本文采用原位自由基聚合法制备海藻酸钠/聚丙烯酰胺/氧化石墨烯纳米复合水凝胶, 研究其结构与性能。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

丙烯酰胺(AM), 分析纯; 海藻酸钠, 化学纯; 过硫酸铵(APS), 分析纯; 四甲基乙二胺(TEMED), 分析纯; N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA), 分析纯; 石墨(>99.8%), 325目; 其他试剂皆为分析纯。

### 1.2 氧化石墨烯的制备

用改进的Hummers法制备氧化石墨。在冰水浴条件下将2 g天然鳞片石墨和1 g $NaNO_3$ 在搅拌条件下缓慢加入到46 mL浓硫酸中, 搅拌均匀后再缓慢加入6 g高锰酸钾, 在低于5℃的温度下反应3 h, 在35℃搅拌反应1 h。然后滴加一定量的水, 在不超过80℃的温度下反应40 min。然后将产物倒入到烧杯中, 加入$H_2O_2$呈亮黄色, 经洗涤、离心、透析至中性, 备用。

### 1.3 SA/PAM/GO纳米复合水凝胶的制备

称取定量的AM, 加入一定量的GO水溶液、SA及去离子水, 在冰浴条件下加入定量的引发剂过硫酸铵(APS)、四甲基乙二胺(TEMED)和交联剂N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS), 搅拌均匀并低温静置消泡后再超声30 min, 然后转入试管中密封, 在10℃下反应48 h。将产物从试管内取出后密封、保存。

改变SA及GO含量, 制备出不同的水凝胶样品。SA含量分别为0.5%、0.8%、1.0%、1.3%、GO含量分别为0、0.7%、1.3%、2.4%、3.0%。如SA含量1%, GO含量1.3%的样品标记为SA1/PAM/GO1.3。

取部分产品剪成尺寸为4 mm×4 mm×4 mm的小片, 将其用蒸馏水浸泡48 h, 每隔一段时间换水一次, 如此反复多次, 以除去未反应的单体和其它小分子物质。最后将产物在40℃下干燥至恒重, 密封保存。

### 1.4 材料的表征

用X'Perl MPD Pro型X射线衍射仪(XRD)分析样品成分, Cu*K*靶, Ni滤波, 管压40 kV, 管流100 mA, 扫描范围为1°−50°。

将适量的氧化石墨烯分散于水溶液中, 滴在云母片上, 待溶剂挥发后, 用Nanoscope IIIa Multimode原子力显微镜(AFM)分析样品形貌及片层厚度, 采用轻敲模式测定。

使用干燥后的水凝胶薄片, 用Nicolet IS-10型傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪测试红外光谱, 采用反射技术直接测定。扫描波数范围为650−4000 $cm^{-1}$。

将溶胀平衡的凝胶样品置于超低温冰箱中预冻完全, 用LGJ-10型冷冻干燥机冷冻干燥24 h, 表面喷金处理, 然后用JSP-5610LV型扫描电镜(SEM)观察其形貌。

用NETZSCH STA409 PC型热重分析仪进行热重分析(TGA)测试, 温度范围30−600℃, 升温速率为10℃ / min, 氮气流量100 mL / min。

参考GB/T1040-92塑料拉伸试验方法和GB/T1041-2008塑料压缩试验方法, 用TY8000型伺服控制材料试验机对水凝胶样品进行拉伸、压缩性能测试, 测试温度为25℃, 标距25 mm, 拉伸速率50 mm/min; 拉伸样品直径为10.25 mm, 长为60 mm, 压缩样品为圆柱形样条, 直径为10.25 mm, 高13 mm, 压缩速率2 mm/min, 每组试样平行测定5根样条, 取平均值。

将适量干燥至恒重的凝胶放入设定温度的去离

子水中, 溶胀平衡后取出, 用滤纸吸干表面的水分, 称量, 则凝胶的溶胀率为

$$S_R = \frac{W_e - W_d}{W_d} \quad (1)$$

其中 $W_d$为干凝胶质量, $W_e$为溶胀平衡时凝胶质量。每组样品平行测定3次, 取平均值。

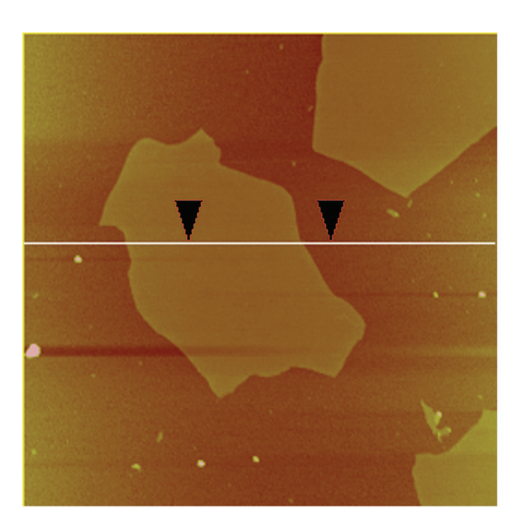
## 2 结果和讨论

### 2.1 AFM分析

图1给出了制备的氧化石墨烯的AFM像及相应的高度曲线。可以看出, 氧化石墨烯片层的平均厚度为0.60 nm, 表明制备出的是单层的GO片层[9]。

### 2.2 XRD分析

图2为GO和天然石墨的XRD谱。可以看出, 位于2$\theta$约为26.5°处的衍射峰为石墨的特征衍射峰, 峰形尖锐, 表明石墨结晶度高, 石墨层间距为0.34 nm。而氧化石墨在2$\theta$约为10.8°处出现新的衍射峰, 原有的石墨特征峰消失, 对应层间距为0.83 nm, 层间距较天然石墨有了显著的增加。这表明, 因氧化作用而在氧化石墨层间引入了大量含氧基团[16]。而SA/PAM/GO纳米复合水凝胶在2$\theta$=10.8°左右均没有出现GO明显的衍射峰, 只是在2$\theta$=15°左右出现海藻酸钠与聚丙烯酰胺的宽衍射峰, 表明GO片层均匀分散在聚合物基体中, 没有发生团聚。



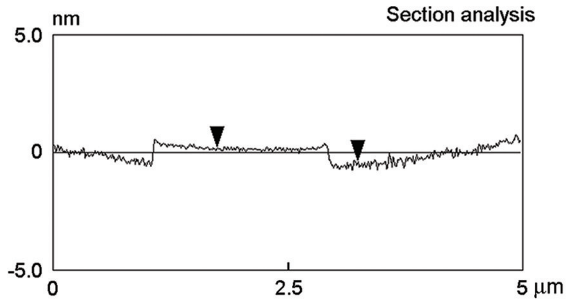



图1 GO片层的AFM像及高度曲线

**Fig.1** AFM image and the height profile of the GO sheets

### 2.3 红外光谱分析

图3给出了SA/PAM, GO/SA/PAM以及氧化石墨GO的红外光谱。可以看出, 天然石墨经氧化后极性基团明显增多, 在3405 cm$^{-1}$左右出现一个比较强的宽峰, 为—OH的伸缩振动吸收峰, 1730 cm$^{-1}$和1630 cm$^{-1}$为典型COOH及C=O的吸收峰, 1425 cm$^{-1}$与1225 cm$^{-1}$分别对应C—OH及C—O—C的吸收峰, 1049 cm$^{-1}$为C—O的吸收峰。这些特征吸收峰表明, 石墨被成功氧化成了氧化石墨[9]。

在SA、SA/PAM及SA/PAM /GO复合凝胶谱中, 2930 cm$^{-1}$和2853 cm$^{-1}$分别对应C—H的对称和反对称伸缩振动吸收峰, 1416 cm$^{-1}$、1611 cm$^{-1}$为COO—的对称与反对称伸缩振动峰。加入GO后, 3340 cm$^{-1}$与3190 cm$^{-1}$处对应的—N—H与—OH的宽吸收峰强度增大。随着GO加入量的增加, 水凝胶网络中的1654 cm$^{-1}$处对应的N—H面内弯曲振动峰向长波

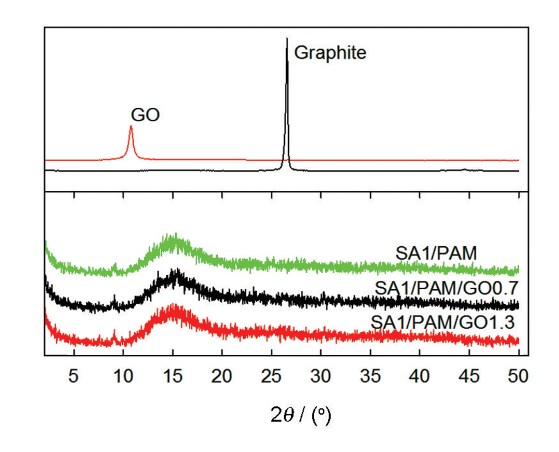



图2 石墨、氧化石墨及不同量SA/PAM/GO水凝胶的XRD谱

**Fig.2** XRD spectra of graphite, GO and SA/PAM GO hydrogels with different amounts of GO

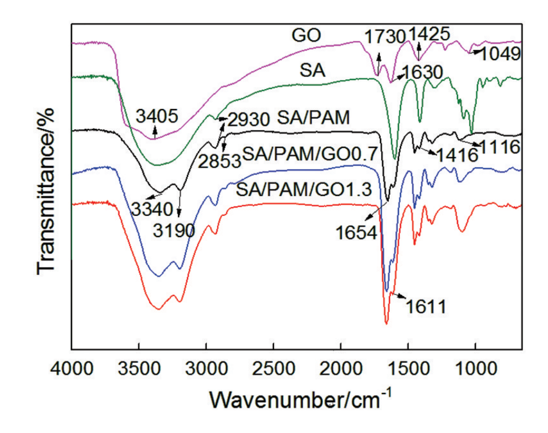



图3 SA1/PAM及不同GO用量SA1/PAM/GO凝胶的红外光谱

**Fig.3** FTIR spectra of SA1/PAM and SA1/PAM/GO with various contents of GO

数方向移动,且强度增加。这归结为GO纳米片层的O—H与PAM分子链上的N—H之间的氢键相互作用,1116 $cm^{-1}$处的烷氧基C—O的伸缩吸收峰向低波数方向移动,且强度增大,表明分散的GO与SA分子链之间存在氢键相互作用,说明在原位聚合反应过程中GO能够参与形成SA/PAM水凝胶网络,改变凝胶的网络结构[17]。

**2.4 热失重分析**

图4给出了SA1/PAM及不同GO含量SA1/PAM凝胶的TG结果。从图4可以看出,GO受热不稳定,在200℃以下有25%质量损失。这主要是GO中的不稳定的含氧基团高温分解成CO,$CO_2$及水蒸气造成的,到600℃总失重达到50%左右;SA1/PAM凝胶及SA1/PAM/GO/凝胶的TG曲线变化趋势相似,低于150℃的5%失重是凝胶中少量水分的挥发引起的,150-250℃为材料中低聚物的及含氧官能团的高温分解造成的,300-400℃的失重(最大)对应聚合物基体的分解与碳化;与SA1/PAM凝胶相比,SA1/PAM/GO凝胶的TG曲线中出现明显失重时的温度有所提高,如在质量损失33%时对应的温度分别为317℃、328℃、337℃,并且在597℃材料的残留率分别为16.22%、19.22%、21.05%,说明GO的引入提高了凝胶的热稳定性。这是由于一方面含有大量活性含氧基团的氧化石墨烯能够与高分子网络形成良好的氢键或共价键相互作用,从而提高了其与高分子基体间的界面作用力;另一方面,GO片层可能会参与形成凝胶交联网络,提高了分子网络的交联密度,从而使热稳定性增加。此外,GO较大的比表面积使其具有较强的物理阻隔作用,在凝胶中加入GO对聚合物链起到了一定的阻隔保护作用[17]。

**2.5 水凝胶形貌**

图5给出了不同GO含量SA1/PAM/GO的SEM

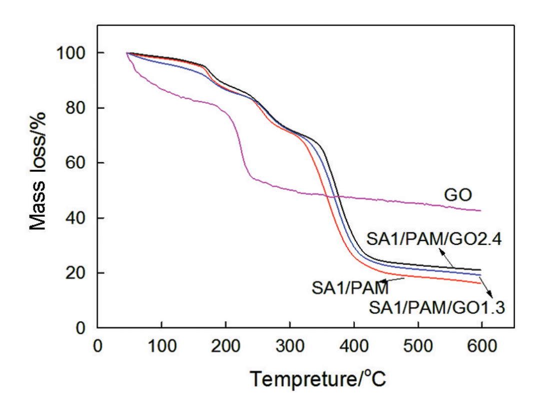



**图4** GO及不同GO含量SA1/PAM/GO干凝胶的TG曲线

**Fig.4** TG curses of SA1/PAM/GO dried gels with different amounts of GO and GO

像。由图5可见,SA1/PAM及SA1 /PAM /GO水凝胶均为多孔结构,GO对水凝胶的网络结构有较大影响。随着GO含量的增加,水凝胶的网络密度增大,孔径变小,孔洞变浅。其原因是,剥离GO片层上的极性有机基团与聚合物分子链之间发生相互作用,形成了一些新的交联点,使凝胶网络密度增大、孔径减小。从图5还可以看出,GO片层在基体中分散均匀,且随着GO用量的增加网络结构更加均一。这可能与GO在水凝胶中的排布有关,直接影响水凝胶的力学性能[18]。

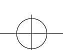
**2.6 水凝胶的溶胀性能**

不同SA含量水凝胶在去离子水中的平衡溶胀率随GO含量变化关系如图6所示。可以看出,少量的GO(GO<0.3%)能提高水凝胶的溶胀性能,随着GO含量增加,水凝胶的溶胀率降低。其原因是,氧化石墨烯的表面与边缘含有丰富的亲水含氧基团,提高了水凝胶网络亲水基团的密度,使溶胀度增大。随着氧化石墨烯含量的增加,由于其独特的纳米结构及片层上大量的—COOH和—OH,与基体间发生氢键相互作用,充当多功能交联剂的作用,影响聚合物网络的微结构,使水凝胶的有效交联密度增大,从而使其溶胀性能下降[19]。由图6还发现,在GO含量相同的条件下,SA用量越多其溶胀度越大。这是因为海藻酸钠有着较强的亲水性,较高的含量使凝胶网络的亲水性增强,进而提高其平衡溶胀率[20]。

**2.7 SA/PAM/GO水凝胶的力学性能**

聚合物断裂的机理,先是局部范德华力或氢键等分子间作用力的破坏,然后应力集中在取向的主链上,使这些主链的共价键断裂。因此,聚合物的最大强度取决于主链化学键力、分子链间作用力及高分子链的柔性等。在拉伸过程的不同阶段,水凝胶材料对载荷产生不同的响应。在拉伸初期,聚合物分子链在定向载荷作用下伸直并重新排列;接着,聚合物分子和聚合物网络被拉长;最后聚合物分子链和网络开始破坏,凝胶材料被拉断。因此,聚合物的类型及其网络结构的特征对水凝胶的拉伸性能起着重要作用。SA1/PAM/GO水凝胶具有较好的强度及柔韧性,能承受弯曲、缠结、压缩和反复拉伸等高强度的形变。

图7a和b给出了不同GO含量水凝胶的拉伸和压缩应力应变曲线。可以明显看出,随着GO含量的增大,SA/PAM/GO水凝胶材料的拉伸强度、压缩强度和拉伸断裂伸长率均有了较大提高,拉伸断裂伸长率最高达到2250%,拉伸强度由0.04 MPa增大到



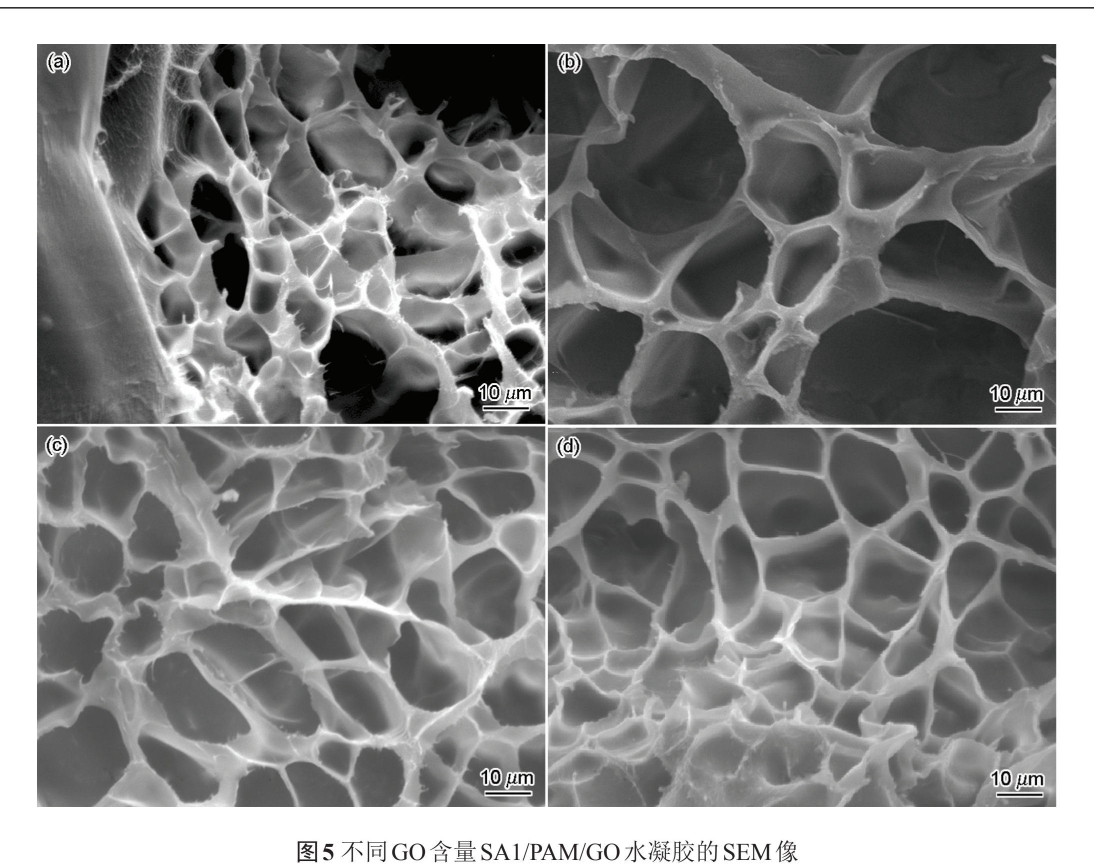



图5 不同GO含量SA1/PAM/GO水凝胶的SEM像

**Fig.5** SEM images of SA1/PAM/GO hydrogels with different amounts of GO, (a) 0, (b) 0.7%, (c) 1.3%, (d) 2.4%

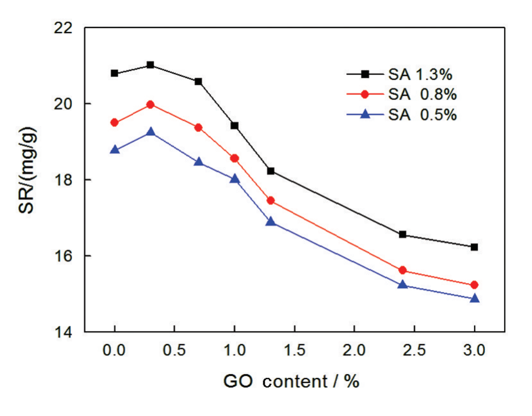



图6 GO及SA用量对SA/PAM/GO水凝胶溶胀率的影响

**Fig.6** Effect of GO and SA content on swelling ratio of SA/PAM /GO hydrogels

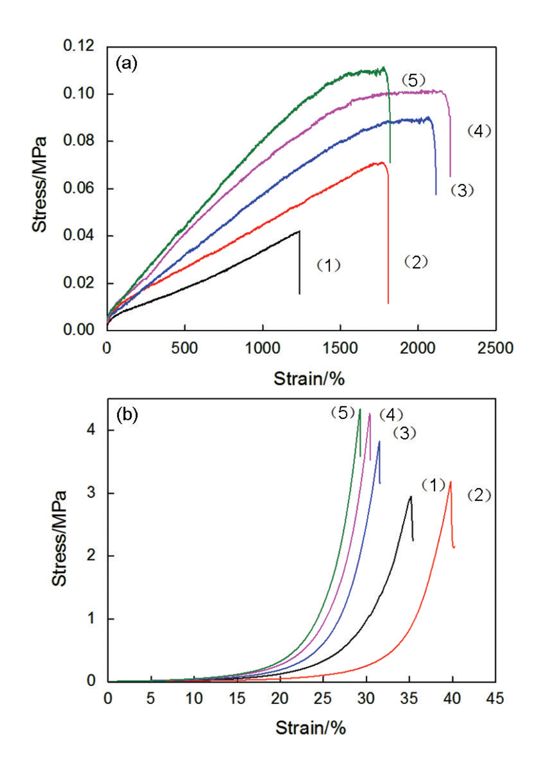



图7 不同GO含量SA1/PAM/GO水凝胶的拉伸及压缩应力-应变曲线

**Fig.7** Tensile (A) and compressive (B) strain- stress curves of SA1/PAM/GO hydrogels with different amounts of GO, (1) 0, (2) 0.7%, (3) 1.3%, (4) 2.4%, (5) 3.0%

0.11 MPa, 压缩强度由2.95 MPa增加到4.3 MPa。其原因是, GO片层具有较高的强度与模量, 较大的比表面积和良好的亲水性, 使亲水性聚合物PAM、SA与GO之间形成强烈的氢键相互作用, 导致拉伸与压缩强度提高; 同时, 吸附在GO表面的引发剂引发自由基聚合反应, 从而在GO片层之间存在很多柔性好的长聚合物分子链。GO片层的许多极性基团也可能参与自由基聚合时的链转移反应, 使部分大分子链接枝到了GO片层上。当该水凝胶拉伸时GO片层能相对滑移, 消除应力集中。由于GO片层

之间的聚合物链很长且具有柔性, 能自由运动而不至于产生链的断裂, 因此大幅度提高了水凝胶的弹性。而不含氧化石墨烯水凝胶网络中交联点随机分布, 交联点之间的分子链呈现一种比较宽的分布, 连接的分子链通常不能较自由地运动, 拉伸时应力不能均匀分布, 容易产生应力集中, 在拉伸形变较低的情况下就发生了断裂[16, 20]。

## 3 结　论

用自由基水溶液聚合可制备SA/PAM/GO纳米复合水凝胶。氧化石墨烯在水凝胶基体中分散均匀, GO片层与聚合物分子链之间具有较强的氢键相互作用, 形成新的物理与化学交联点, 部分大分子链接枝到GO片层上, 改变了原凝胶的网络微结构。当水凝胶受到外力作用时, GO片层间较长的柔性链能相对自由地运动, 使材料的机械强度、韧性提高。添加GO使材料的热稳定性有所提高。溶胀率随着GO量的增大总体呈下降趋势, 随着SA含量的增大而提高。

### 参 考 文 献


1 K. Y. Lee, D. J. Mooney, Hydrogels for tissue engineering, Chemical Review, **101**(7), 1869(2001)

2 LIU Miaomiao, SU Haijia, TAN Tianwei. Synthesis and properties of thermo- and pH-sensitive poly(N-isopropylacrylamide)/polyaspartic acid IPN hydrogels, Carbohydrate Polymers, **87**, 2425(2012)

3 YANG Yuxia YANG Huaiyu, Preparation of polyacrylic acia type hydrogel and its pH sensitive behavior in alkaline solution, Chinese Journal of Materials Research, **26**(1), 85(2012)
(杨玉霞, 杨怀玉, 聚丙烯酸类水凝胶的制备及其在碱性溶液中的pH敏感性, 材料研究学报, **26**(1), 85(2012))

4 BAO Yan, MA Jianzhong, LI Na, Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethylcellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel, Carbohydrate Polymers, **84**, 76 (2011)

5 SUN Jeong-Yun, ZHAO Xuanhe, Widusha R. K. Illeperuma, Ovijit Chaudhuri, Kyu Hwan Oh, Highly stretchable and tough hydrogels, Nature, **489**, 133(2012)

6 CHEN Qingrui, LIU Chang, JIANG Guoqing, LIU Xiaoli, YANG Meng, ZHANG Dan, LIU Fengqi, Studies on swelling behavior of poly(acrylic acid-co-octadecyl methacrylate) hydrophobic association hydrogels with high mechanical properties , Acta Polymerica Sinica, **6**, 797(2010)
(陈清瑞, 刘　畅, 姜国庆, 刘晓丽, 杨　猛, 张　丹, 刘凤岐, 高机械性能的聚(丙烯酸-co-甲基丙烯酸十八酯)疏水缔合凝胶的溶胀行为研究, 高分子学报, **6**, 797(2010))

7 Jeffrey R. Potts, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, Polymer, **52**, 5(2011)

8 WANG Ming, ZHANG Panpan, BAI Xiaoyu, Mechanical and thermal stabilization properties of the poly(vinyl chloride)/graphene oxide film, Chinese Journal of Materials Research, **26**(4), 390(2012)
(王　明, 张盼盼, 白晓玉, 聚氯乙烯/氧化石墨烯薄膜力学性能和热稳定性能, 材料研究学报, **26**(4), 390(2012))

9 SUI Zhuyin, ZHANG Xuetong, LEI Yu, LUO Yunjun, Easy and green synthesis of reduced graphite oxide-based hydrogels, Carbon, **49**, 4314(2011)

10 XU Yuxi, HONG Wenjing, BAI Hua, LI Chun, SHI Gaoquan, Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure, Carbon, **47**, 3538(2009)

11 ZHANG Lu, WANG Zhipeng, XU Chen, LI Yi, GAO Jianping, WANG Wei and LIU Yu, High strength graphene oxide/polyvinyl alcohol composite hydrogels, J. Mater. Chem., **21**, 10399(2011)

12 SHEN Jianfeng, YAN Bo, LI Tie, LONG Yu, LI Na and YE Mingxin, Mechanical, thermal and swelling properties of poly (acrylic acid)- grapheme oxide composite hydrogels, Soft Matter, **8**, 1831 (2012)

13 V. Dhanapal, K. Subramanian, Recycling of textile dye using double network polymer from sodiumalginate and superabsorbent polymer, Carbohydrate Polymers, **108**, 65(2014)

14 Azam Rashidzadeh, Ali Olad, Dariush Salari, On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on Sodium alginate-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide)/ clinoptilolite and its application as slow release fertilizer, J. Polym. Res., **21**, 344 (2014)

15 WANG Yizhe, WANG Wenbo, WANG Aiqin, Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay, Chemical Engineering Journal, **228**, 132(2013)

16 LI Zhiqiang, SHEN Jianfeng, MA Hongwei, LU Xin, SHI Min, LI Na and YE Mingxin, Preparation and characterization of pH- and temperature-responsive hydrogels with surface-functionalized graphene oxide as the crosslinker, Soft Matter, **8**, 3139(2012)

17 ZHANG Nana, LI Ruqiang, ZHANG Lu, CHEN Huabin, WANG Wenchao, LIU Yu, WU Tao, WANG Xiaodong, WANG Wei, LI Yi, ZHAO Yan, GAO Jianping, Actuator materials based on graphene oxide/polyacrylamide composite hydrogels prepared by in situ polymerization, Soft Matter, **7**, 7231(2011)

18 MA Xiaomei, LI Yanhong , WANG Wenchao, JI Quan , XIA Yanzhi, Temperature- sensitive poly(N- isopropylacrylamide)/graphene oxide nanocomposite hydrogels by in situ polymerization with improved swelling capability and mechanical behavior, European Polymer Journal, **49**, 389(2013)

19 LIU Ruiqiong, LIANG Songmiao, TANG XiuZhi, YAN Dong, LI Xiaofeng, YU ZhongZhen, Tough and highly stretchable graphene oxide/polyacrylamide nanocomposite hydrogels, J. Mater. Chem., **22**, 14160(2012)

20 WANG Wenbo, WANG Aiqin, Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly (sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone, Carbohydrate Polymers, **80**, 1028(2010)

